

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-6083

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 F 1/37

H 0 1 S 3/109

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-139012

(22)出願日 平成6年(1994)6月21日

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 久保田 広文

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ

オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 竹間 清文

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ

オニア株式会社総合研究所内

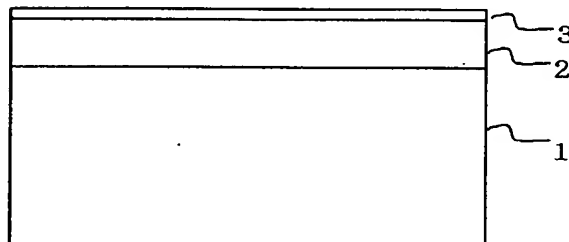
(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

(54)【発明の名称】 波長変換素子

(57)【要約】

【目的】 光損傷しきい値が高く、高出力まで安定した動作が得られる高変換効率の波長変換素子を提供する。

【構成】 波長変換素子は、基板と、少なくともリチウム (L i)、カリウム (K)、タンタル (T a) 及びニオブ (N b) の有機化合物を昇華させた有機金属化合物ガスの各々を有機金属気相エピタキシ装置の成長室に配置された基板上へ導入し、有機金属化合物ガスの反応により、基板の表面に堆積された $K_3L i_{2-x}Nb_{5+x-y}Ta_yO_{15+2x}$ ($-0.4 \leq x \leq 0.20$, $0 \leq y \leq 0.33$) のエピタキシャルクラッド層と、エピタキシャルクラッド層上に堆積された $K_3L i_{2-x'}Nb_{5+x'}-y'Ta_yO_{15+2x'}$ ($-0.4 \leq x' \leq 0.20$, $0 \leq y' \leq 0.33$) からなりエピタキシャルクラッド層よりも等価屈折率の大きいエピタキシャル導波路層と、からなる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、少なくともリチウム (Li)、カリウム (K)、タンタル (Ta) 及びニオブ (Nb) の有機化合物を昇華させた有機金属化合物ガスの各々を有機金属気相エビタキシ装置の成長室に配置された前記基板上へ導入し、前記有機金属化合物ガスの反応により、前記基板の表面に堆積された $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x-y}Ta_yO_{15+2x}$ ($-0.4 \leq x \leq 0.20$, $0 \leq y \leq 0.33$) のエビタキシシャルクラッド層と、前記エビタキシシャルクラッド層上に堆積された $K_3Li_{2-x'}Nb_{5+x'-y'}Ta_yO_{15+2x'}$ ($-0.4 \leq x' \leq 0.20$, $0 \leq y' \leq 0.33$, $x+0.0005 \leq x' \leq x+0.005$, $x' \neq x$) からなり前記エビタキシシャルクラッド層よりも屈折率の大きいエビタキシシャル導波路層と、からなることを特徴とする波長変換素子。

【請求項2】 前記基板はタングステンブロンズ型結晶からなることを特徴とする請求項1記載の波長変換素子。

【請求項3】 前記基板は $K_3Li_{2-x''}Nb_{5+x''}O_{15+2x''}$ ($-0.4 \leq x'' \leq 0.20$, $x+0.0005 \leq x'' \leq x+0.005$, $x \neq x'' \neq x'$)、 $Ba_6Nb_8Ti_2O_{30}$ 、 $Ba_5Ta_{10}O_{30}$ 又は $K_2BiNb_5O_{15}$ からなることを特徴とする請求項2記載の波長変換素子。

【請求項4】 前記基板はサファイアまたは酸化マグネシウムからなり、前記基板及び前記エビタキシシャルクラッド層の間に臨界面厚の $KNbO_3$ 若しくは $K_3Li_{2-x'''}Nb_{5+x'''}O_{15+2x'''}$ ($-0.4 \leq x''' \leq 0.20$, $x+0.0005 \leq x''' \leq x+0.005$, $x \neq x''' \neq x'$) からなるバッファ層を有することを特徴とする請求項1記載の波長変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、第2高調波発生(Second Harmonic Generation: SHG) を利用した非線形光学結晶の導波路を有する波長変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 波長変換素子において、第2高調波発生を効率よく発生するためには位相整合条件を満たす必要がある。位相整合方法には、波長変換素子の基板結晶の複屈折性を利用し角度同調、温度同調、電界同調を用いて位相整合条件を満たす方法や、導波路のモード分散を用いることにより、導波路の膜厚、オーバーレイヤ、チェレンコフ放射、疑似位相整合など、種々の方法が試みられている。

【0003】 波長変換素子の基板には、 $LiTaO_3$ (以下、LTという)、 $LiNbO_3$ (以下、LNという)、 $KTiOPo_4$ 等の非線形光学定数の大きい強誘電体が好ましく用いられている。例えば、 $LiNb_{1-x}Ta_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) (以下、LNTという) のバルク結晶は融液から引上げるCZ法、TSSG法やノズルを使って結晶を引き下げるマイクロ結晶作製法などで形

2

成される。しかし、その結晶の高品質化、高均一化、大型化、導波路化などには難点があった。そこで、LNT結晶薄膜をサファイア等の基板上に形成するスパッタリング法が開発されている。

【0004】 また、プラズマ気相成長法によりサファイア基板上にLNTの単結晶膜を作成する方法も、開発されている(特公平5-11078号公報)。これは酸素プラズマ中でLi、Ta、Nbを酸化させサファイア基板上にLNT単結晶膜をエビタキシシャル成長させて堆積している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 LNTは高融点、高キュリー点の強誘電体であって、さらに他の強誘電体よりも電機機械結合係数が大きいことが知られている。さらにLNTは非線形光学定数も大きいので、波長変換素子の使用に適している。しかしながら、これら諸特性がさらに高い強誘電体が波長変換素子の導波路のためには望まれている。

【0006】 そこで、本発明の目的は、有機金属気相エビタキシ (以下、MOCVDという) 法によって、基板上にLNTに代る $KLiNbTaO$ 系エビタキシシャル層を有した基板からなる波長変換素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の波長変換素子は、基板と、少なくともリチウム (Li)、カリウム (K)、タンタル (Ta) 及びニオブ (Nb) の有機化合物を昇華させた有機金属化合物ガスの各々を有機金属気相エビタキシ装置の成長室に配置された前記基板上へ導入し、前記有機金属化合物ガスの反応により、前記基板の表面に堆積された $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x-y}Ta_yO_{15+2x}$ ($-0.4 \leq x \leq 0.20$, $0 \leq y \leq 0.33$) のエビタキシシャルクラッド層と、前記エビタキシシャルクラッド層上に堆積された $K_3Li_{2-x'}Nb_{5+x'-y'}Ta_yO_{15+2x'}$ ($-0.4 \leq x' \leq 0.20$, $0 \leq y' \leq 0.33$) からなり前記エビタキシシャルクラッド層よりも屈折率の大きいエビタキシシャル導波路層と、からなることを特徴とする。

【0008】

【実施例】 以下に、本発明による実施例を図面を参照しつつ説明する。発明者は、MOCVD法によって基板上にLNTに代る $KLiNbTaO$ 系エビタキシシャル層を形成し、このエビタキシシャル層が波長変換素子に適する導波路となることを知見し本発明に到った。

【0009】 すなわち、MOCVD装置の反応室に基板を装填し、これを設定温度まで昇温して反応室内部を設定気圧まで減圧し、またMOCVD装置の気化器のそれぞれに出発原料として、ジビバロイルメタナトリウム [$K(C_{11}H_{19}O_2)$] (以下、K(DPM)という) と、ジビバロイルメタナトリウム [$Li(C_{11}H_{19}O_2)$] (以下、Li(DPM)という) と、トリクロロ

3

ビス (ジピバロイルメタナト) ニオブ(V) $[\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Cl}_3]$ (以下、Nb (DPM) 2Cl_3 という) と、ジピバロイルメタナトタンタル $[\text{Ta}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2]$ (以下、Ta (DPM) という) と、を装填して、これら出発原料をそれぞれ設定温度に保つことにより昇華させ有機金属化合物ガスとし、ガスを流量制御された Ar キャリアガスを用いて加熱基板が配置された反応室へ導き、原料ガスを基板上に流すことにより $\text{K}_3\text{Li}_2\text{NbTaO}$ 系エピタキシャル単結晶薄膜、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-xNb}_{5+\text{x-y}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x}}$ なる式で表される組成を持つ結晶薄膜が成長できた。そして、基板上のエピタキシャル層の成分の原子比変えて 2 層のエピタキシャル単結晶薄膜を成膜し、エピタキシャル導波路を形成した波長変換素子を作成した。

【0010】さらに具体的には、出発原料として、K (DPM)、Li (DPM)、Nb (DPM) 2Cl_3 及び Ta (DPM) を個別にベローズバルブ付きステンレススチール製気化器に封入して CVD ソースとした。これら原料をそれぞれ恒温空気浴槽中で設定温度に対して $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保ちつつ、160 Torr の減圧下で昇華させ流量調整された Ar キャリアガスを用いてフローチャネルの付いた横型反応装置へ供給した。

【0011】恒温空気浴槽の設定温度はそれぞれ、K (DPM) が $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、Li (DPM) が $180^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 、Nb (DPM) 2Cl_3 が $170^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ 、及び Ta (DPM) が $160^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ の温度範囲から適宜選ばれた。反応装置中にはインコネルのサセプター上に石英トレイを置きその上に基板を配置し、高周波加熱によって約 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で加熱した。鏡面研磨した基板を用いた。

【0012】Ar キャリアガスに導かれた原料ガスあるいはそれらの混合物を、加熱基板の置かれたリアクタ内に層流として流し、この基板上に、種々のエピタキシャルクラッド層を析出させた。この時のそれぞれの原料に対する Ar キャリアガスの流量は、K (DPM) では $200 \sim 400 \text{ ml/分}$ 、Li (DPM) では $100 \sim 200 \text{ ml/分}$ 、Nb (DPM) 2Cl_3 では $5 \sim 130 \text{ ml/分}$ 、及び Ta (DPM) では $0 \sim 60 \text{ ml/分}$ の範囲から適宜選ばれた。また、出発原料からの各酸化物の生成には酸化反応をとまなうため、反応ガスに一定量の酸素を $200 \sim 400 \text{ ml/分}$ 程度添加した。なお、ガス系はステンレススチールで配管し、真空系に連結してリークバルブにより反応系の圧力を調整した。

【0013】図 1 に示すように、基板 1 には、例えば $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 等の $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-x'Nb}_{5+\text{x''}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x'}}$ ($-0.4 \leq \text{x'} \leq 0.20$, $\text{x} + 0.0005 \leq \text{x''} \leq \text{x} + 0.005$, $\text{x} \neq \text{x''} \neq \text{x'}$)、 $\text{Ba}_6\text{Nb}_8\text{Ti}_2\text{O}_{30}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ または $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ の結晶基板を用い、それぞれの +c 面もしくは -c 面上に $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-xNb}_{5+\text{x-y}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x}}$ なる組成を持つエピタキシャルクラッド層 2

4

を成長させ、さらにこエピタキシャルクラッド層の上へ $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-x'Nb}_{5+\text{x''}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x'}}$ なる組成で表されエピタキシャルクラッド層 2 より屈折率の大きいエピタキシャル導波路層 3 を成長させてスラブ導波路とした。

【0014】 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-xNb}_{5+\text{x-y}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x}}$ はタングステンブロンズ型の結晶をなし、基板 1 に用いた $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_6\text{Nb}_8\text{Ti}_2\text{O}_{30}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $\text{K}_2\text{BiNb}_5\text{O}_{15}$ も同じ結晶系であるため、良好なエピタキシャルクラッド層 2 が成長し、その上には伝播損失の少ないエピタキシャル導波路層 3 が形成できた。

【0015】基本波をこの屈折率の大きいエピタキシャル導波路層 3 に導波させることにより、良好な光閉じ込めが達成され、高変換効率の波長変換素子が得られた。さらに、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-xNb}_{5+\text{x-y}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x}}$ は LN、LT、LNT に比較して、光損傷しきい値が高いので、高い出力まで安定した動作が得られた。 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-xNb}_{5+\text{x-y}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x}}$ 及び $\text{K}_3\text{Li}_2\text{-x'Nb}_{5+\text{x''}}\text{Ta}_y\text{O}_{15+2\text{x'}}$ の両エピタキシャル層の組成に関しては、 $-0.4 \leq \text{x} \leq 0.20$ 、 $0 \leq \text{y} \leq 0.33$ なる範囲が望ましかった。

【0016】さらに基本波の波長の揺らぎや、周囲の温度変化に対しても波長変換素子が安定に動作する為には、エピタキシャル導波路層 3 がエピタキシャルクラッド層 2 に対して、わずかに屈折率が大きいことが必要である。また、位相整合のために波長変換素子では、基本波の波長 λ_F と第 2 高調波の波長 $\lambda_S (= \lambda_F/2)$ とに対して、結晶膜の屈折率がほとんど等しくなるような組成でもって結晶膜を成長させることが必要である。逆に、結晶膜を成長させたならば、基本波の波長を選んで、基本波の波長 λ_F と第 2 高調波の波長 λ_S に対して、結晶膜の屈折率がほとんど等しくなるような場合を設定してもよい。

【0017】いずれの場合にも、エピタキシャル導波路層 3 がエピタキシャルクラッド層 2 に対して、屈折率が大きいことが必要である。このような屈折率の関係を實現するには、エピタキシャルクラッド層 2 の組成を規定するパラメータについて、 $\text{y} = 0$ の場合には、 $\text{x} + 0.0005 \leq \text{x'} \leq \text{x} + 0.005$ なる範囲を設定すれば良い。なお、エピタキシャル導波路層 3 の膜厚については、エピタキシャル導波路層 3 は $2 \sim 4 \mu\text{m}$ が好ましく、正確には、基本波および第 2 高調波の波長と、エピタキシャルクラッド層 2 の屈折率とから、基本波の導波光が基本モードで伝播するように定める。また、エピタキシャルクラッド層 2 の膜厚については、導波光のエバネッセントが基板 1 に漏れ出ないように少なくとも $2 \mu\text{m}$ 以上は確保する必要がある。

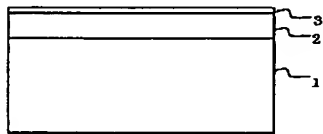
【0018】さらに、もっと安価な基板を用いてこのような波長変換素子を実現するために、第 2 の実施例として、図 2 に示すように、基板 1 にサファイアあるいは MgO を用い、バッファ層 4 として KNbO_3 や、例え

5

ば $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 等の $K_3Li_{2-x'''}Nb_{5+x'''}O_{15+2x'''} (-0.4 \leq x''' \leq 0.20, x + 0.0005 \leq x''' \leq x + 0.005, x \neq x''' \neq x')$ を薄く臨界膜厚 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ で成膜し、その後に、 $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x-y}Ta_yO_{15+2x}$ なる組成を持つエピタキシャルクラッド層 2 を成長させ、さらにこのエピタキシャルクラッド層 2 の上へ $K_3Li_{2-x'}Nb_{5+x'}Ta_{y'}O_{15+2x'}$ なる組成で表されるエピタキシャル導波路層 3 を成長させて導波路とし波長変換素子を形成した。サファイアあるいは MgO の基板方位は、それぞれ、R 面および (100) 面である。この第 2 の実施例によっても、光損傷しきい値が高く、高出力まで安定した動作が得られる高変換効率の波長変換素子が得られた。

【0019】 実際には、上記両実施例において、スラブ導波層をエッチングによりリッジ導波路を形成すること、あるいは導波層 3 の上にさらに SiO_2 をストライプ状に装荷する等の方法により導波路を 3 次元化することもできる。また、本発明によれば、上記素子の 3 次元導波路に交差する周期的分極反転層を形成して、非線形光学効果による第 2 高調波出力がその伝播に伴ってコヒーレンス長毎に極大極小を周期的に繰返すことを利用して、コヒーレンス長毎に発生する分極の符号を交互に反転させて、第 2 高調波の出力の加算により出力を増大さ

【図 1】



6

せる疑似位相整合 (QPM) の波長変換素子を形成できる。さらに導波路の膜厚、オーバーレイなどの種々の位相整合方法も用いることができる。

【0020】

【発明の効果】 本発明によれば、MOCVD 法を用い、基板上に $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x-y}Ta_yO_{15+2x}$ 単結晶薄膜をエピタキシャル成長させることにより導波路を形成したので、LN、LT、LNT に比して光損傷しきい値が高く、高出力まで安定した動作が得られる高変換効率の波長変換素子が得られる。さらに、キャリアーガスの流量を変えることにより、容易に、結晶組成を変えることができるので、導波路の屈折率、膜厚を精密に制御することができ製造容易な波長変換素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による実施例の波長変換素子の概略断面図である。

【図 2】 本発明による他の実施例の波長変換素子の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 エピタキシャルクラッド層
- 3 エピタキシャル導波路層
- 4 バッファー層

【図 2】

